

YANGHUAXIN
TOUMING DAODIAN BAOMO
JIQI YINGYONG

氧化锌透明导电薄膜 及其应用

陈建林 陈 荐 何建军 等编著



化学工业出版社

长沙理工大学出版基金
动力机械及工程湖南省重点学科 资助项目
能源高效清洁利用湖南省高校重点实验室

氧化锌透明导电薄膜 及其应用

陈建林 陈 荐 何建军 等编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书主要介绍了新型 ZnO 基透明导电薄膜和低成本、大面积湿化学法成膜技术；概述了透明导电氧化物薄膜的透明导电机理、材料体系、掺杂策略、制备技术、应用开发及发展趋势；比较了气相沉积法与湿化学沉积法的成膜机理；重点论述了溶胶-凝胶法、喷雾热分解法、电沉积法、化学浴沉积法等低成本、大面积制备 ZnO 基透明导电薄膜和 ZnO 纳米线阵列膜的湿化学法可控生长及其应用于太阳能电池。

本书可供从事无机非金属材料、透明导电氧化物（或透明氧化物半导体）、薄膜太阳能电池、新能源材料与器件等领域的科研人员和技术人员参考，也可供高等学校相关专业的师生参阅。

图书在版编目 (CIP) 数据

氧化锌透明导电薄膜及其应用/陈建林, 陈荐,
何建军等编著. —北京: 化学工业出版社, 2011. 3
ISBN 978-7-122-10513-4

I. 氧… II. ①陈…②陈…③何… III. 氧化锌-
导电薄膜 IV. TQ171. 6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 016608 号

责任编辑: 刘兴春
责任校对: 洪雅姝

文字编辑: 孙凤英
装帧设计: 周 遥

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 13½ 字数 216 千字 2011 年 6 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 58.00 元

版权所有 违者必究

前 言

透明导电氧化物 (Transparent Conductive Oxide, TCO) 薄膜是一类可见光透明的宽带隙氧化物半导体通过掺杂或其他缺陷化学原理而制备的具有导电性的薄膜材料, 主要包括以 ZnO 、 SnO_2 、 In_2O_3 、 CdO 等为基体的掺杂型或多元氧化物复合的 TCO 材料体系。近年来, 由于 p 型 TCO、透明 p-n 结等的发展, TCO 的概念进一步扩展至透明氧化物半导体 (Transparent Oxide Semiconductor, TOS), 从而发展成为一个新的研究方向——透明电子学 (Invisible Circuits), 引起学术界和产业界的广泛兴趣。TCO 薄膜具有可见光透过率高和电阻率低的特点, 同时吸收紫外线, 在近红外区具有高反射率和对微波具有较强的衰减性, 被广泛应用于太阳能电池、平板显示、特殊功能窗口镀膜以及其他光电器件领域。目前, 对 TCO 薄膜的研究主要集中在以下几方面: 大面积成膜、低成本制备 TCO 薄膜; 柔性衬底 TCO 薄膜; 开发新型 TCO 薄膜材料及器件; 研究 TCO 薄膜应用中的技术问题。其中, ZnO -TCO 薄膜因其具有应用于硅基薄膜太阳能电池中的独特优势而备受关注。

本书中主要论述溶胶-凝胶法、喷雾热分解法、电沉积法、化学浴沉积法等湿化学成膜工艺。依据成膜机理与特点, 笔者将成膜技术分为气相沉积法 (包括物理气相沉积法和化学气相沉积法) 与湿化学沉积法 (溶胶-凝胶法、喷雾热分解法、电沉积法、化学浴沉积法等) 两大类。国内关于薄膜科学与技术的论著较多, 但大多偏重于气相沉积法镀膜, 而有关湿化学法成膜的论著却很少。湿化学沉积法 (或溶液化学法) 镀膜是一类以溶液为起始材料制备薄膜的技术。与气相沉积法成膜相比, 湿化学法成膜是廉价的方法, 无需复杂的真空设备, 合成温度低; 无需高纯昂贵的靶材, 且原材料利用率高; 溶液组分容易调整, 均匀性好; 能够实现低成本、大面积成膜, 因而更有潜力实现规模化生产。缺点是薄膜的结晶性与组织致密化程度较差, 因此对其工艺优化或改进也是本书讨论的重点。另外, ZnO 纳米线 (或棒) 阵列膜作为染料敏化太阳能电池 (DSSC) 的半导体材料也是近年来的研究热

点；湿化学法是生长 ZnO 纳米线（或棒）阵列膜的主要方法，具有合成温度低、易于大面积制备和成本低等优点，而且纳米线（或棒）阵列的形貌、长径比、尺寸和密度分布的可控性好，本书也对此做了较详细的讨论。

本书是编著者及其研究小组在 TCO 薄膜、薄膜太阳能电池、新能源材料与器件等方面所做工作的基础上，结合国内外关于 TCO 薄膜的最新研究进展与产业化发展动态，主要论述了采用湿化学法制备 ZnO-TCO 薄膜的基本原理、工艺优化、掺杂策略以及产业化应用等问题，在一定程度上代表了编著者的学术思想和研究方法。

本书共分 8 章：第 1 章概述了透明导电氧化物薄膜；第 2 章讨论了 ZnO-TCO 薄膜的结构、特性及制备技术；第 3 章比较了气相沉积法与湿化学沉积法的成膜过程，从热力学和动力学角度讨论薄膜的成核与长大机理，提出湿化学法成膜中增强结晶性的优化措施；第 4、5、6、7 章分别论述了溶胶-凝胶法、喷雾热分解法、电沉积法和化学浴沉积法大面积成膜制备 ZnO-TCO 薄膜的原理、装置、工艺及研究进展；第 8 章介绍了染料敏化 ZnO 纳米线（或棒）阵列太阳能电池。

本书既体现了科学发展的前瞻性，又注重了新材料的基础研究和产业化应用。值得一提的是，本书所述湿化学法成膜是低成本、大面积制备 ZnO 基透明导电薄膜或 ZnO 纳米线（或棒）阵列的有效方法，也为合成其他功能薄膜或陶瓷涂层提供了思路和方法。本书对于从事无机非金属材料、透明导电氧化物（或透明氧化物半导体）、薄膜太阳能电池、新能源材料与器件、功能薄膜等领域的科研人员和技术人员，以及高等学校相关专业师生具有参考价值。

本书的出版得到长沙理工大学出版基金、动力机械及工程湖南省重点学科和能源高效清洁利用湖南省高校重点实验室的共同资助。本书在编著过程中，湖南大学陈振华教授和万隆教授给予了指导和支持，长沙理工大学任延杰博士、刘智敏博士、邱玮博士等参与编著了本书，化学工业出版社有关同志为本书的出版付出辛勤的劳动，在此一并表示诚挚的谢意！

由于很多内容尚处于发展和研究阶段，又鉴于作者学识有限，疏漏和不当之处在所难免，敬请读者批评指正！

编著者
2011 年 1 月

目 录

第 1 章 透明导电氧化物薄膜概述	1
1.1 引言	1
1.2 太阳光谱基础知识	2
1.2.1 太阳常数与大气质量	2
1.2.2 太阳光谱分布	3
1.3 TCO 薄膜的透明导电机理	4
1.3.1 TCO 薄膜的透光性	4
1.3.2 TCO 薄膜的导电性	6
1.3.3 导电性与透光性的关系	14
1.4 TCO 薄膜的材料体系	17
1.4.1 n 型掺杂 TCO 薄膜	18
1.4.2 p 型掺杂 TCO 薄膜	19
1.4.3 多元氧化物复合 TCO 薄膜	21
1.4.4 非晶 TCO 薄膜	22
1.5 TCO 薄膜的应用开发	24
1.5.1 太阳能电池	24
1.5.2 透明薄膜晶体管	25
1.5.3 其他方面的应用	27
参考文献	28
第 2 章 ZnO-TCO 薄膜的结构、特性及制备技术	31
2.1 引言	31
2.2 ZnO 的晶体结构及基本性质	31
2.3 ZnO 的能带结构	34
2.4 ZnO-TCO 薄膜的掺杂策略	35

2.4.1	化合价·····	36
2.4.2	离子半径·····	37
2.4.3	电负性·····	38
2.4.4	氧化态、离子外层电子构型·····	38
2.4.5	温度·····	39
2.4.6	Madelung 能 ·····	39
2.5	ZnO-TCO 薄膜的制备技术·····	40
2.5.1	磁控溅射法·····	41
2.5.2	脉冲激光沉积法·····	42
2.5.3	电子束蒸发法·····	43
2.5.4	金属有机物化学气相沉积法·····	44
2.5.5	喷雾热分解法·····	44
2.5.6	溶胶-凝胶法 ·····	45
2.5.7	电化学沉积法·····	46
2.5.8	水热法·····	46
2.5.9	化学浴沉积法·····	47
2.6	ZnO 纳米线（或棒）阵列膜的可控生长·····	47
2.7	柔性衬底 ZnO-TCO 薄膜的开发 ·····	48
2.7.1	柔性衬底材料·····	48
2.7.2	柔性 TCO 膜的制备技术 ·····	49
2.7.3	柔性衬底 ZnO-TCO 膜的开发 ·····	50
2.8	绒面 ZnO-TCO 薄膜的开发 ·····	51
	参考文献 ·····	52
第 3 章	气相沉积法与湿化学沉积法的成膜机理 ·····	59
3.1	引言 ·····	59
3.2	气相沉积法的成膜机理 ·····	60
3.2.1	薄膜生长的热力学原理·····	60
3.2.2	气相沉积法成膜的动力学过程·····	62
3.3	溶胶-凝胶法的成膜机理·····	63
3.3.1	成核与长大的热力学原理·····	63

3.3.2 成核与长大的动力学解释·····	65
参考文献·····	68
第4章 溶胶-凝胶法制备 ZnO 基透明导电薄膜 ·····	70
4.1 引言·····	70
4.2 Sol-gel 法制备 ZnO 薄膜的化学反应原理·····	70
4.3 Sol-gel 法制备 ZnO 薄膜的工艺控制·····	72
4.3.1 溶胶体系·····	72
4.3.2 基片处理·····	72
4.3.3 镀膜工艺·····	73
4.3.4 热处理制度·····	74
4.3.5 工艺流程·····	74
4.4 Sol-gel 法制备 ZnO 薄膜的热分解及晶化过程·····	75
4.4.1 TG-DSC 分析·····	76
4.4.2 晶相组成与结构表征·····	79
4.5 Al 掺杂对 ZnO 薄膜结构及光电性能的影响·····	83
4.5.1 晶相组成与结构表征·····	84
4.5.2 光学性能·····	89
4.5.3 电学性能·····	93
4.6 Al-Sc 共掺杂对 ZnO 薄膜结构及光电性能的影响·····	94
4.6.1 工艺流程·····	95
4.6.2 晶相组成与结构表征·····	96
4.6.3 光学性能·····	101
4.6.4 电学性能·····	103
4.6.5 掺杂机制的解释·····	104
参考文献·····	107
第5章 喷雾热分解法制备 ZnO 基透明导电薄膜 ·····	112
5.1 引言·····	112
5.2 喷雾热分解成膜技术的简介·····	112
5.3 喷雾热分解成膜的原理·····	113

5.4 喷雾热分解成膜的设备与工艺控制	115
5.4.1 前驱体溶液的配制	116
5.4.2 雾化过程	116
5.4.3 蒸发干燥过程	121
5.4.4 热分解过程	122
5.4.5 薄膜的形核与长大过程	122
5.5 喷雾热分解法制备致密 ZnO 基薄膜	123
5.6 喷雾热分解法制备 ZnO 纳米线（或棒）阵列膜	133
参考文献	139

第6章 电沉积法制备 ZnO 基透明导电薄膜	142
6.1 引言	142
6.2 电沉积法制备半导体材料的简介	142
6.3 阴极还原电沉积 ZnO 薄膜的原理	145
6.3.1 阴极还原的电沉积过程	145
6.3.2 电化学反应原理	146
6.4 电沉积法制备 ZnO 基薄膜的工艺控制	147
6.4.1 电流密度	147
6.4.2 电沉积溶液	148
6.4.3 电沉积温度	149
6.4.4 搅拌作用	149
6.4.5 换向电流与电流波形	149
6.5 电沉积法制备致密 ZnO 基薄膜	150
6.5.1 ZnO 薄膜的电沉积	150
6.5.2 掺杂型 ZnO 薄膜的电沉积	158
6.6 电沉积法生长 ZnO 纳米线（或棒）阵列膜	160
参考文献	169

第7章 化学浴沉积法制备 ZnO 基薄膜	172
7.1 引言	172
7.2 无电沉积法制备致密 ZnO 薄膜	172

7.3 化学浴沉积法生长 ZnO 纳米线（或棒）阵列膜	174
参考文献	182
第 8 章 染料敏化 ZnO 纳米线（或棒）阵列太阳能电池	184
8.1 引言	184
8.2 基于半导体纳米线（棒）阵列的太阳能电池	184
8.2.1 太阳能电池的发展趋势	184
8.2.2 太阳能电池的性能表征	186
8.2.3 基于半导体纳米线（或棒）阵列的太阳能电池	189
8.3 染料敏化 ZnO 纳米线（棒）阵列太阳能电池	192
8.3.1 染料敏化纳米晶太阳能电池的简介	192
8.3.2 染料敏化纳米晶 ZnO 太阳能电池的发展历史	195
8.3.3 染料敏化纳米晶 ZnO 太阳能电池的器件制作与输出 特性	196
参考文献	204

第1章 透明导电氧化物薄膜概述

1.1 引言

透明导电氧化物 (Transparent Conductive Oxide, TCO) 是一类可见光透明的宽带隙氧化物半导体通过掺杂或其他缺陷化学原理而制备的具有导电性的材料。TCO 薄膜具有透光性与导电性, 可作为光电器件的透明电极而得到广泛的应用, 从而出现了一个新的研究方向——透明电子学 (Invisible Circuits)^[1]。特别是近年来, TCO 薄膜在薄膜太阳能电池、大面积平板显示器、透明薄膜晶体管等领域具有巨大的市场需求; 它吸收紫外线、在近红外区具有高反射率、对微波具有较强的衰减性, 可应用于透明隔热膜建筑玻璃、红外隐身材料、电磁屏蔽和防静电膜等领域。因此, 对它的研究具有较大的科学意义和商业价值。新型 TCO 薄膜是近年来该领域的研究热点之一。

一般来说, 高可见光透射率 ($\lambda = 380 \sim 780 \text{ nm}$, $> 80\%$) 与低电阻率 ($< 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) 很难共存于同一种符合化学计量比的本征材料中。因为电阻率低意味着带隙窄、自由电子多, 从而会吸收可见光而不透明。因此, 为获得良好的透明导电体, 需要在宽带隙 ($> 3 \text{ eV}$) 的半导体材料中寻找, 可以通过引入非化学计量比或适当的掺杂剂, 产生缺陷能级, 增加载流子浓度, 提高导电性, 使透明性与导电性得到统一。一些金属氧化物, 例如 CdO 、 SnO_2 、 In_2O_3 、 ZnO 、 Ga_2O_3 等及其复合氧化物都属于宽带隙半导体, 能满足这些条件, 将它们制成透明导电膜, 称为透明导电氧化物薄膜^[2]。TCO 薄膜通过成分与微观组织结构的调整实现对带隙结构、载流子浓度、载流子迁移率以及功函数等的控制, 使其透光性与导电性达到和谐统一。

透明导电 ZnO 薄膜应用于 TCO 薄膜, 兴起于 20 世纪 80 年代。与目前广泛应用的铟锡氧化物 ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, ITO) 薄膜相比, ZnO -TCO 薄膜不仅具有与 ITO 相比拟的透明导电性, 还具有原材料丰富、廉价、无毒等特点, 比 ITO 更容易刻蚀, 更重要的是在氢等离子体气氛中能稳定存在, 这在硅

基薄膜太阳能电池中是非常重要的。ZnO-TCO 薄膜一般通过掺杂少量的第Ⅲ族元素（B、Al、Ga、In、Sc、Y 等）替代 Zn^{2+} 或掺杂 F^- 替代 O^{2-} 来实现。

1.2 太阳光谱基础知识

太阳是一个由氢为主要成分组成的炽热气态球体，其内部温度高达 $(8 \sim 40) \times 10^6 \text{ K}$ ，而表面温度为 6000 K 。太阳能是来自太阳内部核聚变反应而产生的向外辐射的能量。据粗略估计，太阳向宇宙全方位辐射的总能量流是 $4 \times 10^{26} \text{ J/s}$ ，其中向地球输送的光和热可达 $2.5 \times 10^{18} \text{ cal/min}$ ($1 \text{ cal} = 4.1840 \text{ J}$ ，下同)，即相当于 $4 \times 10^8 \text{ t}$ 烟煤所产生的能量。一年中太阳辐射到地球表面的能量，相当于人类现有各种能源在同期内所提供能量的上万倍。太阳能是当今最清洁的能源之一，“取之不尽，用之不竭”。因此，太阳能是未来能源的主力之一。

1.2.1 太阳常数与大气质量

太阳辐射能虽然巨大，但通过地球大气层时，受到地球大气层的散射、反射和吸收作用，被损耗掉 45% 左右的能量，因此到达地球表面的太阳辐射能量明显减小。太阳常数是指日地平均距离时，在地球大气层上界垂直于太阳辐射光线表面上，单位面积、单位时间内所接收到的太阳辐能量，国际上统一了一个标准，即太阳常数 $S_0 = 1367 \text{ W/m}^2$ 。为了描述太阳辐射经过地球大气路程，引入大气质量的概念。设在海平面上空到大气层顶垂直方向为太阳辐射路线 L_n ，而太阳辐射的任意路线为 L_m ，大气质量 AM 定义为：太阳辐射光线穿过地球大气层的路程 L_m 与太阳辐射光线垂直方向穿过地球大气层的路线 L_n 之比，表达式为

$$\text{AM} = L_m / L_n \quad (1.1)$$

所以，当太阳辐射垂直入射到地球海平面时，其大气质量 $\text{AM} = 1$ ，用 $\text{AM}1.0$ 表示；地球大气层外的大气质量 $\text{AM} = 0$ ，用 $\text{AM}0$ 表示；北京地处北纬 40° 左右，其大气质量 $\text{AM} = 1.5$ ，用 $\text{AM}1.5$ 表示。我国在太阳能热利用的工程设计和计算中大气质量为 $\text{AM}1.5$ 。引入太阳常数和大气质量是为了描述太阳辐射在不同条件下的特征。

1.2.2 太阳光谱分布

太阳光谱可以看成是一个温度达到 6000K 绝对黑体的辐射光谱。但太阳辐射光线通过地球大气层时，将会被部分吸收，使太阳的辐射能量密度大幅下降，即由大气上界 AM1.0 的 1367W/m^2 ，降到通常的大地表面上 AM1.5 的 1000W/m^2 左右。同时，到达地面的太阳光谱分布也发生变化，即出现很多能量“谷”，这些与大气中存在的水汽、氧气、臭氧和二氧化碳对太阳光的吸收特征有关。如图 1.1 所示，为大气上界和地面上太阳辐射光谱的比较。

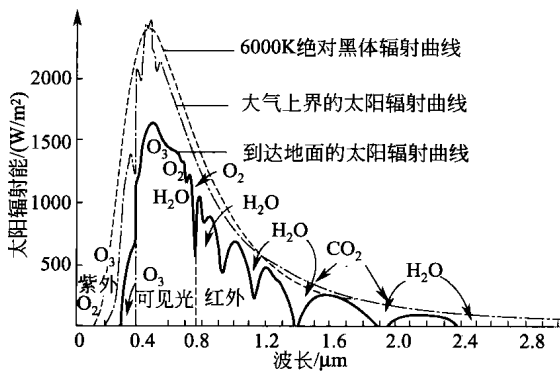


图 1.1 大气上界和地面上太阳辐射光谱的比较^[3]

太阳辐射属于一种电磁波辐射，如图 1.2 所示。太阳辐射的波长（150~4000nm）包含从紫外线、可见光到红外线的波段范围，其中在 300~1500nm 波段内的太阳辐射能量约占总辐射能量的 90%。

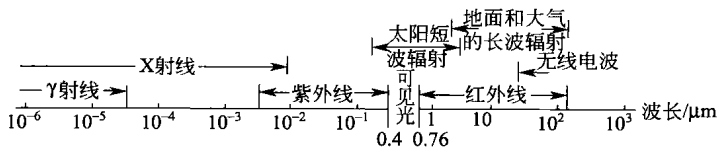


图 1.2 不同电磁辐射的波长范围

太阳光具有光的波粒二象性，而且太阳光能量分布与光子流分布不一致。如图 1.3 所示，AM1.5 标准太阳光能谱分布与光子流光谱分布的比较。在有大气吸收情况下，太阳光能量的峰值位于波长为 475nm 处，而太阳光光子数的峰值则在位于 670nm 处。

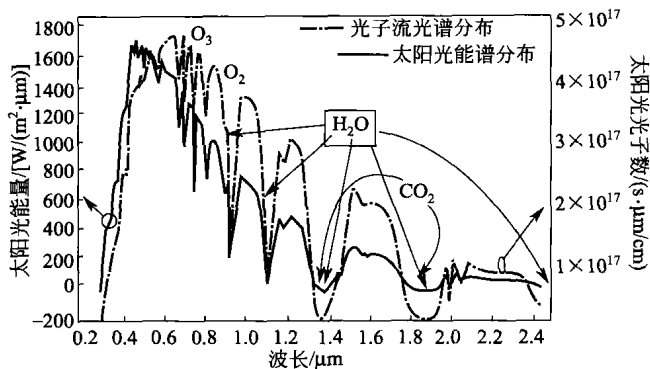


图 1.3 AM1.5 标准太阳光能谱分布与光子流光谱分布的比较^[3]

1.3 TCO 薄膜的透明导电机理

1.3.1 TCO 薄膜的透光性

光是一种电磁波，当一束光波通过材料时，发生反射、吸收、折射及散射作用等，其透光性是这些因素的综合效应，相应地有吸收损失、散射损失及反射损失，如图 1.4 所示^[4]。

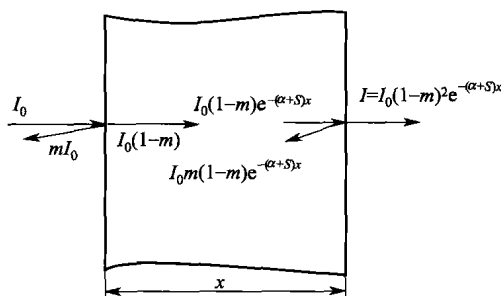


图 1.4 光通过厚度为 x 的 TCO 薄膜的吸收、散射及反射损失^[4]

透射强度可由下式表示：

$$I = I_0(1-m)^2 e^{-(\alpha+S)x} \quad (1.2)$$

式中 I ——透射光强度；

I_0 ——入射光强度；

m ——反射系数；

α ——吸收系数；

S ——散射系数。

很显然， I/I_0 为透射率。由上式可以看出，透光率与材料本身的反射系数 (m)、吸收系数 (α)、散射系数 (S) 及薄膜厚度 (x) 有关。

1.3.1.1 吸收系数

光波作为一种能量流，在穿过介质时，引起介质的价电子跃迁或使原子振动而消耗能量；介质中的价电子当吸收光子能量而激发，当尚未退激而发出电子时，在运动中与其他分子碰撞，电子的能量转变为分子的动能，亦即热能，从而构成光能的衰减。光强度随厚度的变化符合指数衰减规律，可用朗伯特定律表示：

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (\alpha = 4\pi\kappa/\lambda) \quad (1.3)$$

式中 κ ——消光系数。

由式可知，吸收系数 α 越大，材料越厚，光就被吸收得越多，因而透过后的光强度就越小。 α 值取决于光的波长和材料的性质。材料对光的吸收，实际上是对不同频率电磁波有选择性地响应。

金属对可见光吸收很强烈，这是因为金属的价电子处于未满带，吸收光子后即呈激发态，用不着跃迁到导带即能发生碰撞而发热；无机材料如玻璃、陶瓷等，在可见光波谱区内具有良好的透光性，这是因为这类电介质材料的价电子所处的能带是填满的，它不能吸收光子而自由运动，而光子的能量又不足以使价电子跃迁到导带，所以在一定的波长范围内，吸收系数很小。

1.3.1.2 散射系数

材料中如果有光学性能不均匀的结构，例如含有小粒子的透明介质、光性能不同的晶界相、气孔或其他夹杂物，都会引起一部分光束被散射，从而减弱光束强度。光波遇到不均匀结构产生的次级波，与主波方向不一致，与主波合成出现干涉现象，使光偏离原来的方向，从而引起散射。由于散射，光在前进方向上的强度减弱了，对于相分布均匀的材料，其减弱的规律与吸收规律具有相同的形式：

$$I = I_0 e^{-Sx} \quad (1.4)$$

散射系数 (S) 与散射质点的大小、数量以及散射质点与基体的相对折

射率等因素有关，其单位为 cm^{-1} 。当光的波长与散射质点的直径相当时，出现散射峰值，其散射质点的直径为

$$d_{\max} = \frac{4.1\lambda}{2\pi(n-1)} \quad (1.5)$$

式中 λ ——光的波长；

n ——散射质点与基体的相对折射率。

显然，光的波长不同时，散射系数达最大时的质点直径也有所变化。为减小散射，应该避免以下三种情况的发生：散射质点与基体的相对折射率越大，散射越严重；光波长越接近于散射质点的直径，散射越严重；散射质点的体积含量越高，散射越严重。

1.3.1.3 反射系数

当光波从空气进入一种介质时，光在介质面上分成了反射光和折射光。光的反射分为镜面反射与漫反射，反射系数推导如下。假设空气的折射率为 1，介质的折射率为 n ，则

$$n = \frac{\sin i}{\sin r} \quad (1.6)$$

由光学常识可知，反射系数 m 为

$$m = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \quad (1.7)$$

可以看出，反射系数取决于介质的折射率 n ， n 值越大，反射系数越大。

1.3.1.4 薄膜厚度

由公式(1.2)可知，一些反射系数、吸收系数、散射系数比较大的薄膜，如果薄膜厚度 x 足够小，即 $x \rightarrow 0$ ，仍然可以得到比较大的透射率。例如，金属 Au、Ag 等的吸收系数很大，但当薄膜厚度 $< 20\text{nm}$ 时，它们会表现出透明性。

1.3.2 TCO 薄膜的导电性

TCO 薄膜材料属于离子型氧化物半导体（区别于共价型半导体），其导电机制主要是电子电导（区别于离子电导）。能带理论指出，在具有严格周期性电场的理想晶体中的电子和空穴，在绝对零度下的运动像理想气体分子

在真空中的运动一样，电子运动时不受阻力，迁移率为无限大。只有当周期性受到破坏时，才产生阻碍电子运动的条件。电场周期破坏的来源是：晶格热振动、杂质的引入、位错和裂缝等。在电子电导的材料中，电子与点阵的非弹性碰撞引起电子波的散射是电子运动受阻的原因之一。

自由电子的电导率可由下式计算

$$\sigma_e = n_e e^2 \tau / m_e = n_e e \mu_e \quad (\mu_e = e \tau / m_e) \quad (1.8)$$

式中 σ_e ——电子电导率；

e ——电子电荷；

τ ——自由电子碰撞的松弛时间；

n_e ——自由浓度；

μ_e ——自由电子迁移率。

由式(1.8)可以看出，电子电导率的大小决定于自由电子浓度与自由电子迁移率两方面。但对于晶体中的自由电子，需考虑各种力的作用，这些因素可通过电子有效质量 (m_e^*) 来体现，因此公式(1.8)可表达为：

$$\sigma_e = n_e e^2 \tau / m_e^* \quad (1.9)$$

1.3.2.1 载流子迁移率

(1) 金属的导电机制

金属导体中自由电子的运动可用经典力学解释。自由电子在外电场 E 作用下可被加速，其加速度为

$$a = eE / m_e \quad (1.10)$$

式中 e ——电子电荷；

E ——外电场强度；

m_e ——电子质量。

实际上电子不会无限地被加速，速度不会无限大，即导体都有电阻。电子由于和声子、杂质、缺陷相碰撞而散射，从而失去前进方向上的速度分量；发生碰撞瞬间，由于电子向四面八方散射，因而对大量电子平均而言，电子在前进方向上的平均迁移速度为 0，然后又由于电场的作用，电子仍被电场加速，获得定向速度。设每两次碰撞之间的平均时间为 2τ ，则电子的平均速度为

$$\bar{v} = \tau e E / m_e \quad (1.11)$$